

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-237911

(43)Date of publication of application : 12.09.1995

(51)Int.Cl.

C01B 31/02  
// C07C 39/15

(21)Application number : 06-115954

(71)Applicant : RES DEV CORP OF JAPAN  
SUZUKI TAKESHI  
NAKAJIMA KAZUAKI

(22)Date of filing : 02.05.1994

(72)Inventor : SUZUKI TAKESHI  
NAKAJIMA KAZUAKI  
SHINKAI SEIJI

(30)Priority

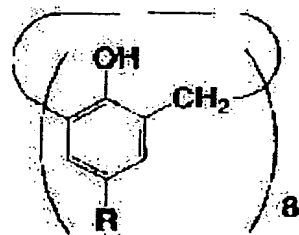
Priority number : 06 12208    Priority date : 09.01.1994    Priority country : JP

## (54) METHOD FOR PURIFYING FULLERENE

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To effectively purify a specific fullerene in a large scale by utilizing a calixarene, when the fullerene is separated and recovered from a fullerene mixture.

**CONSTITUTION:** A calixarene is added to the solution of a fullerene mixture, and then the formed fullerene-calixarene complex is decomposed to recover a specific fullerene. In order to obtain C60 fullerene, the following method is used: adding a calix[8]arene of the formula (R is 1-5C alkyl) to a solution obtained by dissolving a fullerene mixture in a benzene base solvent (preferably benzene or toluene) containing the C60 fullerene and subsequently decomposing the precipitated C60 fullerene-calix[8]arene complex to recover the C60 fullerene. For example, a chloro solvent is added to the complex to precipitate and recover the C60 fullerene.



**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

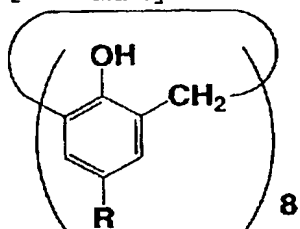
---

[Claim(s)]

[Claim 1] The purification approach of the fullerene characterized by making this complex decompose and collecting specific fullerene after adding carixarene and making the complex of fullerene and carixarene form into the solution of fullerene mixture.

[Claim 2] The calyx [8] arene expressed with a degree type [-izing 1] by the solution which was dissolved in the benzenoid solvent and obtained the fullerene mixture containing C60 (R among a formula) the alkyl group of carbon numbers 1-5 -- it is -- it adding and with the first process which settles C60 as complex with this calyx [8] arene The purification approach of the fullerene characterized by including the second process which is made to decompose the complex which carried out precipitation according to this first process, and collects C60.

[Formula 1]



[Claim 3] The purification approach of the fullerene of claim 2 characterized by presenting the second process with the obtained precipitation after repeating warming at 50-100 degrees C in a benzenoid solvent again, making this precipitation remelt after separating the generated precipitation from a benzenoid solvent in the first process, returning to a room temperature and settling it after that.

[Claim 4] The purification approach of the fullerene of claim 2 to which it is characterized by consisting of adding a chlorine-based solvent in this complex, settling C60, and collecting after the second process separates the complex which carried out precipitation, or claim 3.

[Claim 5] The purification approach of the fullerene of claim 2 to which a benzenoid solvent is characterized by being toluene or benzene, or claim 3.

[Claim 6] The purification approach of the fullerene of claim 4 characterized by for a benzenoid solvent being toluene or benzene and a chlorine-based solvent being chloroform or a methylene chloride.

[Claim 7] The purification approach of the fullerene of claim 2 using the calyx [8] arene whose R is the alkyl group of carbon numbers 2, 3, or 4, or claim 3.

[Claim 8] The purification approach of the fullerene of claim 4 characterized by a chlorine-based solvent being chloroform or a methylene chloride using the calyx [8] arene whose R is the alkyl group of carbon numbers 2, 3, or 4.

[Claim 9] The purification approach of the fullerene of claim 2 characterized by a benzenoid solvent being benzene or toluene using p-isopropyl calyx [8] arene whose R is an isopropyl group, or claim 3.

[Claim 10] The purification approach of the fullerene of claim 4 characterized by for a benzenoid

solvent being benzene or toluene, and a chlorine-based solvent being chloroform using p-isopropyl calyx [8] arene whose R is an isopropyl group.

[Claim 11] The purification approach of the fullerene of claim 2 characterized by a benzenoid solvent being toluene using the p-t-butyl calyx [8] arene whose R is t-butyl, or claim 3.

[Claim 12] The purification approach of the fullerene of claim 4 characterized by for a benzenoid solvent being toluene and a chlorine-based solvent being chloroform using the p-t-butyl calyx [8] arene whose R is t-butyl.

[Claim 13] The purification approach of the fullerene of claim 2 characterized by a benzenoid solvent being benzene using p-ethyl calyx [8] arene whose R is an ethyl group, or claim 3.

[Claim 14] The purification approach of the fullerene of claim 4 characterized by for a benzenoid solvent being benzene and a chlorine-based solvent being chloroform using p-ethyl calyx [8] arene whose R is an ethyl group.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the purification approach of the fullerene for obtaining specific fullerene, such as C<sub>60</sub>, from fullerene mixture selectively.

[0002]

[Description of the Prior Art] Fullerene is spherical-shell-like carbon molecules including C<sub>60</sub>, and since it was discovered by Kroto and Smalley in 1985, it not only gave big impact to the science community, but it is capturing the spotlight of various kinds of industrial worlds recently.

[0003] the large quantity synthesis method will be discovered by Kretschmer and Huffman in 1990 especially about C<sub>60</sub> which is the globular molecule of the shape of a football which consists only of 60 carbon atoms -- since then -- as a single molecule -- a molecular assembly -- the chemistry developed in various fields, such as a derivative, further. Moreover, there is also a report of C<sub>60</sub> derivative showing the activity inhibitory action of an acquired immunodeficiency syndrome in 1993 including that C<sub>60</sub> film which doped the potassium by HEBATO and others in 1991 shows superconduction by T<sub>c</sub>=18K having become whether to be \*\*, and having attracted attention, and the expectation for application is also growing increasingly.

[0004] Although the raw material of current and fullerene is soot obtained by carbonaceous laser evaporating methods and arc discharge methods, such as graphite, in this soot, the big fullerene of C<sub>70</sub> grade other than C<sub>60</sub> of a principal component is contained. So, in order to produce the fullerene made into the object of a high grade to a large quantity, development of efficient separation technology is needed.

[0005] Although the approach by the column chromatography using various stationary phases as a Prior art for carrying out separation purification of the fullerene is learned, it cannot necessarily be satisfied. For example, when a neutral alumina is used, in order to use a soluble low hexane as an expansion solvent, there was a trouble which needs the solvent of a large quantity. Moreover, when activated carbon was used, there was a trouble that C<sub>60</sub> adsorbed was unrecoverable etc. Especially the approach using column chromatography cannot be scaled up in essence, namely, has the fault of not being suitable for purification on industrial magnitude. Moreover, it is said that the recovery in these approaches is as about at most 60%. Thus, since the simple and efficient method of refining fullerene was not yet established, fullerene is expensive in a current emergency and this had been set to one of the failures of research of fullerene, or application development.

[0006]

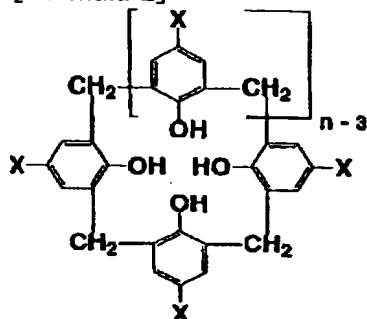
[Means for Solving the Problem] this invention persons found out the new method of refining fullerene efficiently and on a large scale by using carixarene, as a result of repeating research, in order to solve a problem which was mentioned above.

[0007] The carixarene used in this invention is the annular oligomer with which two or more phenol units were combined by the methylene group, as shown in a degree type [-izing 2] (n is usually 3-8, and X is various kinds of functional groups or atomic groups). This carixarene has

the property to wrap in an atom and a molecule in the hole formed of that ring (for inclusion to be carried out), and can change the magnitude and the form of a hole by changing the number of phenol units etc. in this case. For this reason, while carixarene occupies a location scientifically important as a host molecule in a host / guest chemistry, the application based on that unique function is also considered especially recently.

[0008]

[Formula 2]



[0009] This invention separates and collects fullerene from this complex, after making complex (complex, complex) form between carixarene and fullerene using the carixarene of the ring size which suits the molecule size of fullerene based on the inclusion function of carixarene. For example, eight calyx [8] arenes suit [ a phenol unit ] to C60.

[0010] If the technical thought which is to the bases of this invention is followed in this way, will add carixarene, the complex of fullerene and carixarene will be made to form into the solution which melted the mixture of the fullerene which may contain the fullerene of C60, and C70 and others to the suitable solvent, and the purification approach of the fullerene which consists of making this complex decompose and collecting specific fullerene after that will be offered.

[0011] Although it generally dissolves in an organic solvent (non-aqueous solvent) and fullerene mixture is used in order to enforce the approach of such this invention, it is also possible to use a water solution. For example, the complex of fullerene and carixarene is made to form in a water solution by carrying out inclusion of the fullerene by the water-soluble carixarene which permuted the OH radical of carixarene or R as shown above [-izing 2] by the suitable functional group, and was obtained. In order to make complex decompose after an appropriate time, a water solution can be filtered, the filtrate containing this complex can be moved to an organic solvent phase, and the approach of separating and collecting fullerene can be performed.

[0012] However, a specific calyx [8] arene forms complex selectively with C60 in a benzenoid solvent, and produces precipitation, and the most desirable mode of this invention is based on discovery of the data that other fullerene compounds do not cause such precipitation. Namely, this invention adds the calyx [8] arene (the inside of a formula and R are the alkyl groups of carbon numbers 1-5) expressed with a degree type [-izing 1] by the solution which was dissolved in the benzenoid solvent and obtained the fullerene mixture containing C60. The purification approach of the fullerene which consists of the first process which settles C60 as complex with this calyx [8] arene, and the second process which is made to decompose the complex which carried out precipitation in this first process, and separates and collects C60 is offered.

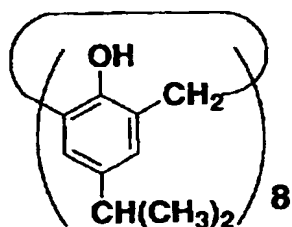
[0013]

[Formula 1]

[0014] As R in a formula [-izing 1], an isobutyl radical and t-butyl have the desirable especially desirable alkyl group of carbon numbers 2, 3, or 4 among the alkyl groups of carbon numbers 1-5. That is, carixarene especially desirable although used in this invention is a p-t-butyl calyx [8] arene shown by p-isopropyl calyx [8] arene shown by the following formula [-izing 3] or [-izing 4] and the formula [-izing 5], or [-izing 6].

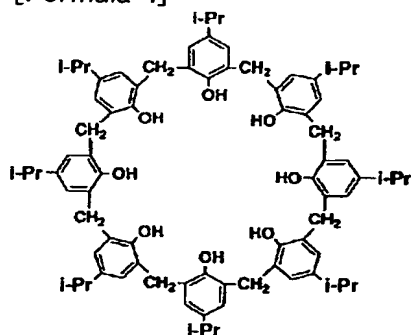
[0015]

[Formula 3]



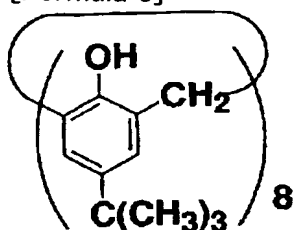
[0016]

[Formula 4]



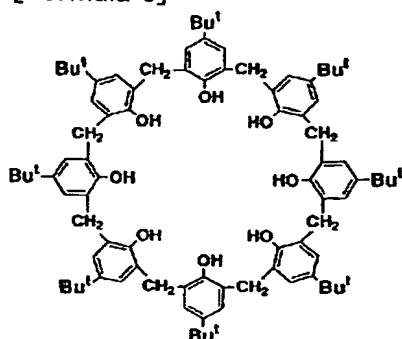
[0017]

[Formula 5]



[0018]

[Formula 6]



[0019] p-alkyl calyx [8] arene as used by this invention and shown by the top formula [-izing 1] is compounded with 40 – 90% of yield according to an approach (Gutsche et al., J.Am.Chem.Soc., and [103, 3782] (1981)) given in reference by flowing back among the bottom xylene of potassium-hydroxide existence, and carrying out dehydration condensation of corresponding p-alkylphenol and formaldehyde. [ for example, ] For example, p-isopropyl calyx [8] arene is obtained from p-isopropyl phenol with 80 – 85% of yield by this approach.

[0020] As a benzenoid solvent used for precipitation-ization at the first process in the fullerene purification method according to this invention which was mentioned above, benzene, toluene, a xylene, ethylbenzene, etc. can be mentioned and especially benzene and toluene are used. Since C70 will be settled in addition to C60 if it is desirable to use toluene in the case of a p-t-butyl calyx [8] arene and benzene is used, the effectiveness from a viewpoint of refining C60

worsens.

[0021] On the other hand, even if any of toluene and benzene are used for p-isopropyl calyx [8] arene, it is advantageous in the point of settling C60 selectively, and precipitation also becomes quick in using especially benzene. Furthermore, when adding chloroform although the complex which carried out precipitation formation is decomposed if p-isopropyl calyx [8] arene is used, since the difference of the complex to chloroform and the solubility of C60 is large, C60 precipitates efficiently, therefore the amount of the solvent (chloroform) used also has the advantage that the recovery of C60 becomes high few.

[0022] although the amount of the calyx [8] arene used in this first process does not have especially a limit -- usually -- content C 60 receive 0.1 - 100 time molar quantity -- it is the range of 1 - 2 double molar quantity preferably.

[0023] Although especially a limit does not have the amount of the benzenoid solvent used, either, it is content C60. The range of 0.5-5 (liter) is desirable to 2.8-28 (liter), and calyx [8] arene 1g to 1g. If fewer than this range, C60 or a calyx [8] arene will deposit, and the settlings of a uniform presentation will not be obtained. Moreover, if this range is crossed, precipitation formation will take time amount. The precipitate formation reaction in this first process can be performed at a room temperature.

[0024] If this invention is followed, a complex (called complex or complex) formation reaction will occur between C60 and the calyx [8] arenes which dissolved in the benzenoid solvent, and this complex (considered 1:1 complex) obtained will form precipitation in a benzenoid solvent. This mechanism is guessed as follows. That is, although the hydroxyl group (OH radical) carried out intramolecular hydrogen bond to the shape of a ring and has melted into the benzenoid solvent, if carixarene carries out inclusion of C60, cutting of intramolecular hydrogen bond will take place and a hydroxyl group will expose it into a solvent. Consequently, it is understood as what solubility change of the complex of C60 and carixarene or the interaction between hydroxyl groups is induced, and precipitate generates.

[0025] If the desirable mode of this invention is followed, once dissolving precipitation in the first process (complex precipitation formation process) which was mentioned above, C60 of a high grade can be extremely obtained by adding actuation of making precipitation form again.

[0026] That is, the precipitation generated by addition of a calyx [8] arene is once separated from a benzenoid solvent. What is necessary is just to use filtration, centrifugal separation, etc. for separation. In this way, if the precipitation separated from the solution is again put into a benzenoid solvent and it warms at 50-100 degrees C, return remelting of the precipitation (complex) will be carried out at C60 and a calyx [8] arene. If this solution is returned to a room temperature, settlings will be formed again.

[0027] the need -- responding -- warming in such a precipitation separation -> benzenoid solvent -- the second process is presented with the obtained precipitation after repeating actuation of cooling to -> room temperature. Although the purity of C60 obtained by one actuation changes with presentations of a raw material, C60 of the high grade near 100% final almost can be obtained by repeating this actuation.

[0028] What is necessary is just to collect using conventional methods, such as column chromatography, in asking for the very thing, such as such C70, although high-class fullerene, such as C70, is contained in the filtrate obtained in the first process. Moreover, according to the combination of carixarene and a solvent, there is also a system which can settle C60 and C70 simultaneously like [ in the case of using in benzene p-ethyl calyx [8] arene whose R is an ethyl group ]. If such a system is used, the high-class fullerene after separating C60 and C70 is also recoverable.

[0029] In the fullerene purification approach of this invention, the second process is presented with the complex which carried out precipitation according to the first above process, and C60 is separated and collected from complex.

[0030] If a mode desirable as such second process is followed, after separating precipitate (C60/calyx [8] arene complex) obtained according to the first process (for example, filtration, centrifugal separation, etc.), a chlorine-based solvent is added to this precipitation, and it is

made to distribute in this solvent. If it writes and carries out, C60/calyx [8] arene complex will decompose, only C60 will precipitate from this complex, and carixarene will be dissolved in a chlorine-based solvent. C60 of a high grade can be obtained by collecting these C60.

[0031] Although chloroform, a methylene chloride, a carbon tetrachloride, tetrachloroethane, etc. can be mentioned, since the solubility to C60 and the solubility to a calyx [8] arene are large, namely, it says that C60 is settled efficiently as a chlorine-based solvent used in this second process, chloroform and a methylene chloride are desirable. Chloroform is especially desirable at the point of advancing decomposition smoothly under a room temperature. To use a methylene chloride, to warm a little is required.

[0032] In the case of chloroform, the amount of the chlorine-based solvent used in the second process has the desirable range of 100–300ml to calyx [8] arene 1g contained during precipitation, although there is especially no limit. Below in this range, if a calyx [8] arene may mix during recovery C60 and this range is crossed, the recovery of C60 will fall.

[0033] In addition, although the calyx [8] arene of a high grade and C60 [ little ] are contained in the filtrate obtained according to this second process, it is reusable by distilling off a solvent.

[0034] The approach except adding a chlorine-based solvent, precipitating and collecting fullerene as an approach of making the complex which carried out precipitation according to the first process decomposing, and collecting C60, is also possible. After warming for example, in toluene and returning to C60 and a calyx [8] arene as such an approach, while heating a calyx [8] arene by the approach of extracting in an alkali water solution, or the solid state and understanding it an evaporated part before precipitation is reproduced, how to carry out fractional sublimation etc. can be considered.

[0035]

[Example] Hereafter, this invention is not limited by this example although this invention is further explained in accordance with an example. In addition, in this example, C60 uses that in which C70 is contained 13% of the weight 72% of the weight as fullerene mixture, and purity is expressed with  $100 \times C60 / (C60 + C70)$  (% of the weight), and it asks for it from the analysis value of high performance chromatography.

[0036] When 200mg of fullerene mixture containing 144mg (0.2mmol) of example 1C60 was dissolved in toluene 60ml, the p-t-butyl calyx [8] arene 389mg (0.3mmol) toluene 200ml solution was added to the solution and churning was continued under the room temperature, precipitation began to form about 3 hours after. When churning was stopped and filtered 15 hours after, 400mg (96.0% of purity) of settlings was obtained. After having added toluene 200ml to this mixture, heating at 100 degrees C and considering as a solution, it returned to the room temperature and agitated for 15 hours. 353mg of settlings of purity was obtained by filtration 99.0%. When toluene 200ml was furthermore added and same actuation was performed, 313mg of settlings of 99.8% of purity was obtained. It was checked from the ultimate analysis value (C:87.96%, H:5.79%) that they are 1:1 complexes of C60 and a p-t-butyl calyx [8] arene.

[0037] Next, chloroform 30ml was added to this precipitation, and it agitated at the room temperature for 1 hour. 102mg of black solid-states was obtained by filtration. It was checked from <sup>13</sup>C-NMR that it is C60. The purity of C60 was 99.8% from HPLC. Moreover, the recovery of C60 was 71%.

[0038] Moreover, the whole quantity of the solvent used for obtaining C60 of such a high grade is toluene about 860ml and chloroform about 30ml. This is dramatically lower than the case where it is used, the conventional approach, for example, neutral alumina, and it is guessed that it is an outline and 1/5 or less.

[0039] When 200mg of fullerene mixture containing 144mg (0.2mmol) of example 2C60 was dissolved in toluene 60ml, the p-t-butyl calyx [8] arene 389mg (0.3mmol) toluene 200ml solution was added to the solution and churning was continued at the room temperature, precipitation began to form about 3 hours after. When churning was stopped and filtered 15 hours after, 400mg (96.0% of purity) of settlings was obtained.

[0040] Next, 30ml of methylene chlorides was added to this precipitation, and it agitated under 2-hour reflux (40 degrees C). 125mg of black solid-states was obtained by filtration. The purity



of C60 was 96.0% from HPLC. Moreover, the recovery of C60 is 83% and, on the other hand, the amount of the solvent used is only 290ml.

[0041] When 200mg of fullerene mixture containing 144mg (0.2mmol) of example 3C60 was dissolved in benzene 100ml, and the p-t-butyl calyx [8] arene 389mg (0.3mmol) benzene 100ml solution was added to the solution and agitated at the room temperature, precipitation began to form about 1 hour after. When churning was stopped and filtered 5 hours after, 427mg (90.0% of purity) of settlings was obtained.

[0042] Next, chloroform 30ml was added to this precipitation, and it agitated at the room temperature for 1 hour. 130mg of black solid-states was obtained by filtration. The purity of C60 was 91.0% from HPLC.

[0043] When 200mg of fullerene mixture containing 144mg (0.2mmol) of example 4C60 was dissolved in toluene 60ml, and the p-isopropyl calyx [8] arene 356mg (0.3mmol) toluene 150ml solution was added to the solution and agitated at the room temperature, precipitation began to form about 6 hours after. When churning was stopped and filtered 30 hours after, 380mg (96.0% of purity) of settlings was obtained.

[0044] Next, chloroform 30ml was added to this precipitation, and it agitated at the room temperature for 1 hour. 135mg of black solid-states was obtained by filtration. The purity of C60 was 96.0% from HPLC. Moreover, the recovery of C60 was 90%.

[0045] When 200mg of fullerene mixture containing 144mg (0.2mmol) of example 5C60 was dissolved in benzene 100ml, the p-isopropyl calyx [8] arene 356mg (0.3mmol) benzene 100ml solution was added to the solution and churning was continued at the room temperature, precipitation began to form about 1 hour after. When churning was stopped and filtered 5 hours after, 380mg (96.0% of purity) of settlings was obtained. After having added benzene 100ml to this mixture, heating at 80 degrees C and considering as a solution, it returned to the room temperature and agitated for 5 hours. 335mg of settlings of purity was obtained by filtration 99.0%. When benzene 100ml was furthermore added and same actuation was performed, 298mg of settlings of 99.8% of purity was obtained.

[0046] Next, chloroform 10ml was added to this precipitation, and it agitated at the room temperature for 1 hour. 109mg of black solid-states was obtained by filtration. The purity of C60 was 99.8% from HPLC. Moreover, the recovery of C60 was 75%.

[0047] When 200mg of fullerene mixture containing 144mg (0.2mmol) of example 6C60 was dissolved in benzene 60ml, the p-ethyl calyx [8] arene 322mg (0.3mmol) benzene 200ml solution was added to the solution and churning was continued at the room temperature, precipitation began to form about 1 hour after. When churning was stopped and filtered 5 hours after, 414mg (92.0% of purity) of settlings was obtained.

[0048] Next, chloroform 50ml was added to this precipitation, and it agitated at the room temperature for 1 hour. 125mg of black solid-states was obtained by filtration. The purity of C60 was 92.0% from HPLC. Moreover, the recovery of C60 was 80%.

[0049]

[Effect of the Invention] As explained above, the approach of this invention can carry out separation purification of specific fullerene like C60 with a high grade and high recovery from the mixture containing the fullerene of C60, C70, and others obtained by the carbonaceous laser evaporating method or carbonaceous arc discharge methods, such as graphite. Moreover, the solvent used on the occasion of purification is also little, and ends. Furthermore, the approach of this invention does not need complicated equipment, but enables purification on industrial magnitude also from the point that it can scale up as it is.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-237911

(43) 公開日 平成7年(1995)9月12日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 31/02	1 0 1 Z			
// C 0 7 C 39/15		9155-4H		

審査請求 有 請求項の数14 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-115954

(22) 出願日 平成6年(1994)5月2日

(31) 優先権主張番号 特願平6-12208

(32) 優先日 平6(1994)1月9日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 390014535

新技術事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(71) 出願人 593107100

鈴木 剛

福岡県久留米市東櫛原町617番地1 橋村

ビル305号

(71) 出願人 593220971

中嶋 和昭

福岡県筑紫野市大字塔原81-13大坪ハイツ

103号

(74) 代理人 弁理士 筒井 知

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フラーレンの精製方法

## (57) 【要約】

【構成】 フラーレンとカリックスアレーンのコンプレックスを形成させて、特定のフラーレンを分離し、回収する。特に、C<sub>60</sub>を含有するフラーレン混合物をトルエン、ベンゼンなどのベンゼン系溶媒に溶解させた溶液に、p-イソプロピルカリックス[8]アレーンやp-トーチルカリックス[8]アレーンのようなカリックスアレーンを添加してC<sub>60</sub>を該カリックスアレーンとのコンプレックスとして沈澱させ、この沈澱生成したコンプレックスから、例えば、クロロホルムのような塩素系溶媒を添加することによりC<sub>60</sub>を回収する。

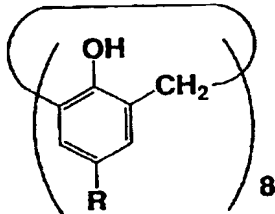
【効果】 C<sub>60</sub>の他、C<sub>70</sub>などのフラーレンを含む混合物からC<sub>60</sub>を高純度、高回収率で分離精製することができる。用いる溶媒も少量でよく、また、複雑な装置も使用していないので、スケールアップが容易であり大規模精製も可能である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 フラレーン混合物の溶液中にカリックスアレーンを加えてフラレーンとカリックスアレーンとのコンプレックスを形成させた後、このコンプレックスを分解させて特定のフラレーンを回収することを特徴とするフラレーンの精製方法。

【請求項2】  $C_{60}$  を含有するフラレーン混合物をベンゼン系溶媒に溶解させて得た溶液に次式〔化1〕で表されるカリックス〔8〕アレーン（式中、Rは、炭素数1～5のアルキル基である）を添加して、 $C_{60}$  を該カリックス〔8〕アレーンとのコンプレックスとして沈澱させる第一の工程と、この第一の工程により沈澱生成したコンプレックスを分解させて $C_{60}$  を回収する第二の工程を含むことを特徴とするフラレーンの精製方法。

## 〔化1〕



【請求項3】 第一の工程において、生成した沈澱をベンゼン系溶媒から分離した後、再びベンゼン系溶媒中で50～100℃に加温して該沈澱を再溶解させ、その後室温に戻して沈澱させることを繰り返した後、得られた沈澱を第二の工程に供することを特徴とする請求項2のフラレーンの精製方法。

【請求項4】 第二の工程が、沈澱生成したコンプレックスを分離した後、該コンプレックスに塩素系溶媒を添加して $C_{60}$  を沈澱させて回収することから成ることを特徴とする請求項2または請求項3のフラレーンの精製方法。

【請求項5】 ベンゼン系溶媒が、トルエンまたはベンゼンであることを特徴とする請求項2または請求項3のフラレーンの精製方法。

【請求項6】 ベンゼン系溶媒がトルエンまたはベンゼンであり、塩素系溶媒がクロロホルムまたは塩化メチレンであることを特徴とする請求項4のフラレーンの精製方法。

【請求項7】 Rが炭素数2、3または4のアルキル基であるカリックス〔8〕アレーンを用いる請求項2または請求項3のフラレーンの精製方法。

【請求項8】 Rが炭素数2、3または4のアルキル基であるカリックス〔8〕アレーンを用い、塩素系溶媒がクロロホルムまたは塩化メチレンであることを特徴とする請求項4のフラレーンの精製方法。

【請求項9】 Rがイソプロピル基であるp-イソプロピルカリックス〔8〕アレーンを用い、ベンゼン系溶媒がベンゼンまたはトルエンであることを特徴とする請求

項2または請求項3のフラレーンの精製方法。

【請求項10】 Rがイソプロピル基であるp-イソプロピルカリックス〔8〕アレーンを用い、ベンゼン系溶媒がベンゼンまたはトルエンであり、また、塩素系溶媒がクロロホルムであることを特徴とする請求項4のフラレーンの精製方法。

【請求項11】 Rがt-ブチル基であるp-t-ブチルカリックス〔8〕アレーンを用い、ベンゼン系溶媒がトルエンであることを特徴とする請求項2または請求項3のフラレーンの精製方法。

【請求項12】 Rがt-ブチル基であるp-t-ブチルカリックス〔8〕アレーンを用い、ベンゼン系溶媒がトルエンであり、また、塩素系溶媒がクロロホルムであることを特徴とする請求項4のフラレーンの精製方法。

【請求項13】 Rがエチル基であるp-エチルカリックス〔8〕アレーンを用い、ベンゼン系溶媒がベンゼンであることを特徴とする請求項2または請求項3のフラレーンの精製方法。

【請求項14】 Rがエチル基であるp-エチルカリックス〔8〕アレーンを用い、ベンゼン系溶媒がベンゼンであり、また、塩素系溶媒がクロロホルムであることを特徴とする請求項4のフラレーンの精製方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、フラレーン混合物から $C_{60}$  など特定のフラレーンを選択的に得るためのフラレーンの精製方法に関する。

【0002】

【従来の技術とその課題】フラレーンとは、 $C_{60}$  をはじめとする球殻状炭素分子であり、1985年にクロトーとスモーリーにより発見されて以来、科学界に大きなインパクトを与えたのみならず、最近では各種の産業界の注目をあびている。

【0003】特に、60個の炭素原子のみから成るサッカーボール状の球状分子である $C_{60}$  については、1990年にクレッチマーとハフマンによりその大量合成法が発見されて以来、単一の分子としてのみならず分子集合体、さらには誘導体などさまざまな分野でその化学が発展した。また1991年にヘバートらによりカリウムをドープした $C_{60}$  フィルムが $T_c = 18\text{ K}$  で超伝導を示すことが明らかとなり注目を集めたのをはじめ、1993年に $C_{60}$  誘導体がエイズの活性阻害作用を示す等の報告もあり、応用への期待もますます高まっている。

【0004】現在、フラレーンの原料は、グラファイト等の炭素のレーザー気化法やアーク放電法によって得られるすすであるが、このすす中には主成分の $C_{60}$  の他に $C_{70}$  等の大きなフラレーンが含まれている。そこで、高純度の目的とするフラレーンを大量に生産するためには、効率的な分離技術の開発が必要とされている。

【0005】フラレーンを分離精製するための従来の技

術としては、各種固定相を用いたカラムクロマトによる方法が知られているが、必ずしも満足できるものではない。例えば、中性アルミナを用いた場合は展開溶媒として溶解性の低いヘキサンを使用するために大量の溶媒を必要とする問題点があった。また、活性炭を用いた場合には、吸着される $C_{60}$ が回収できないなどの問題点があった。特に、カラムクロマトを用いる方法は、本質的にスケールアップできない、すなわち、工業的規模での精製に適していないという欠点がある。また、これらの方法における回収率は、せいぜい60%ぐらいと言われている。このようにフラレーンを精製し得る簡便で効率的な方法が未だ確立されていないために、フラレーンは現在非常に高価であり、このことがフラレーンの研究や応用開発の障害の一つとなっていた。

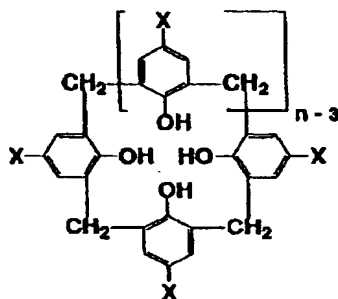
#### 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前述したような問題を解決するために研究を重ねた結果、カリックスアレーンを利用することにより、フラレーンを効率的に且つ大規模に精製し得る新規な方法を見出した。

【0007】本発明において用いるカリックスアレーンとは、次式〔化2〕で示されるように、複数個のフェノール単位がメチレン基で結合された環状オリゴマーである（ $n$ は、通常3～8であり、また、 $X$ は各種の官能基または原子団である）。このカリックスアレーンは、その環によって形成される空孔内に原子や分子を包み込む（包接する）性質を有し、この際、フェノール単位の数を変えたりする等によって空孔の大きさや形を変化させることができる。このため、カリックスアレーンは、学術的にホスト/ゲスト化学におけるホスト分子として重要な位置を占めるとともに、特に最近、そのユニークな機能に基づく応用も検討されている。

#### 【0008】

##### 〔化2〕



【0009】本発明は、カリックスアレーンの包接機能に基づき、フラレーンの分子サイズに適合する環サイズのカリックスアレーンを用いて、カリックスアレーンとフラレーンとの間にコンプレックス（複合体、錯体）を形成させた後、このコンプレックスからフラレーンを分離し、回収するものである。例えば、 $C_{60}$ に対してはフェノール単位が8個のカリックス〔8〕アレーンが適合

する。

【0010】かくして、本発明の基本となる技術思想に従えば、 $C_{60}$ 、 $C_{70}$ その他のフラレーンを含有し得るフラレーンの混合物を適当な溶媒に溶かした溶液中に、カリックスアレーンを添加してフラレーンとカリックスアレーンとのコンプレックスを形成させ、その後、このコンプレックスを分解させて特定のフラレーンを回収することから成るフラレーンの精製方法が提供される。

【0011】このような本発明の方法を実施するには、フラレーン混合物は一般に有機溶媒（非水溶媒）に溶解されて用いられるが、水溶液を用いることも可能である。例えば、上記〔化2〕に示されるようなカリックスアレーンのOH基またはRを適当な官能基で置換して得られた水溶性カリックスアレーンでフラレーンを包接することにより、水溶液中でフラレーンとカリックスアレーンのコンプレックスを形成させる。しかる後、コンプレックスを分解させるには、水溶液を濾過し、このコンプレックスを含有する濾液を有機溶媒相に移してフラレーンを分離し、回収するというような方法を行うことができる。

【0012】しかしながら、本発明の最も好ましい態様は、特定のカリックス〔8〕アレーンがベンゼン系溶媒中で $C_{60}$ と選択的にコンプレックスを形成して沈澱を生じ、その他のフラレーン化合物とはそのような沈澱を起こさないという事実の発見に基づく。すなわち、本発明は、 $C_{60}$ を含有するフラレーン混合物をベンゼン系溶媒に溶解させて得た溶液に次式〔化1〕で表されるカリックス〔8〕アレーン（式中、Rは炭素数1～5のアルキル基である）を添加して、 $C_{60}$ を該カリックス〔8〕アレーンとのコンプレックスとして沈澱させる第一の工程と、この第一の工程において沈澱生成したコンプレックスを分解させて $C_{60}$ を分離し回収する第二の工程から成るフラレーンの精製方法を提供する。

#### 【0013】

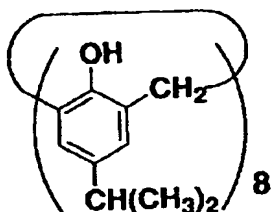
##### 〔化1〕

【0014】式〔化1〕におけるRとしては、炭素数1～5のアルキル基のうち炭素数2、3または4のアルキル基が好ましく、特に好ましいのは、イソブチル基およびt-ブチル基である。すなわち、本発明において用いられるのに特に好ましいカリックスアレーンは、下記の式〔化3〕ないしは〔化4〕で示されるp-イソプロピルカリックス〔8〕アレーン、および式〔化5〕ないしは〔化6〕で示されるp-t-ブチルカリックス〔8〕アレーンである。

#### 【0015】

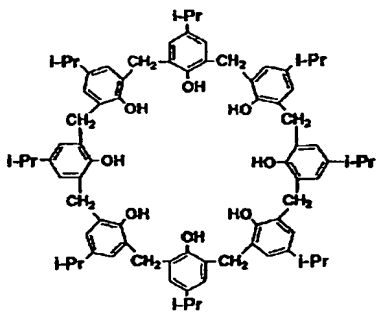
##### 〔化3〕

5



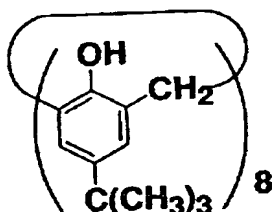
【0016】

【化4】



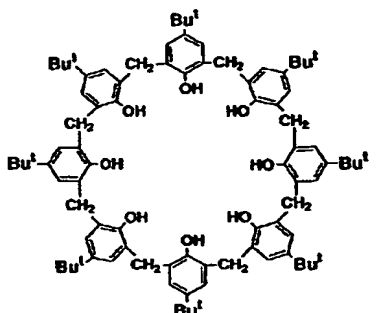
【0017】

【化5】



【0018】

【化6】



【0019】本発明で用いられ上式〔化1〕で示されるようなp-アルキルカリックス〔8〕アレーンは、文献記載の方法〔例えば、Gutscheら、J. Am. Chem. Soc., 103, 3782 (1981)〕に従い、相当するp-アルキルフェノールとホルムアルデヒドを水酸化カリウム存在下キシレン中還流し脱水縮合することにより、40～90%の収率で合成される。例えば、p-イソプロピルカリックス〔8〕アレーンはp-イソプロピルフェノールから同方法により80～85%の収率で得られる。

【0020】本発明に従うフラーレン精製法における上

6

述したような第一の工程で沈殿化に使用するベンゼン系溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等を挙げることができ、特にベンゼンおよびトルエンが用いられる。p-tertブチルカリックス〔8〕アレーンの場合は、トルエンを用いるのが好ましく、ベンゼンを用いるとC<sub>60</sub>に加えてC<sub>70</sub>も沈殿させるため、C<sub>60</sub>を精製するという観点からは効率が悪くなる。

【0021】これに対して、p-イソプロピルカリックス〔8〕アレーンは、トルエンおよびベンゼンのいずれを用いてもC<sub>60</sub>を選択的に沈殿させる点において有利であり、特にベンゼンを用いる場合には沈殿生成も速くなる。さらに、p-イソプロピルカリックス〔8〕アレーンを用いると、沈殿形成したコンプレックスを分解するのにクロロホルムを添加する場合、クロロホルムに対するコンプレックスとC<sub>60</sub>の溶解度の差が大きいためC<sub>60</sub>が効率的に沈殿し、従って、溶媒（クロロホルム）の使用量が少なくC<sub>60</sub>の回収率が高くなるという利点もある。

【0022】この第一工程におけるカリックス〔8〕アレーンの使用量は、特に制限はないが、通常、含有C<sub>60</sub>に対して0.1～100倍モル量、好ましくは1～2倍モル量の範囲である。

【0023】ベンゼン系溶媒の使用量も特に制限はないが、含有C<sub>60</sub> 1gに対して2.8～28（リットル）、カリックス〔8〕アレーン1gに対して0.5～5（リットル）の範囲が好ましい。この範囲より少ないと、C<sub>60</sub>またはカリックス〔8〕アレーンが析出してしまい均一な組成の沈殿物が得られない。また、この範囲を越えると、沈殿形成に時間がかかってしまう。この第一の工程における沈殿形成反応は室温で行うことができる。

【0024】本発明に従えば、ベンゼン系溶媒に溶解したC<sub>60</sub>とカリックス〔8〕アレーンとの間にコンプレックス（複合体または錯体とも称される）形成反応が起こり、得られるこのコンプレックス（1:1コンプレックスと考えられる）がベンゼン系溶媒中で沈殿を形成する。このメカニズムは、次のように推測される。すなわち、カリックスアレーンは、その水酸基（OH基）がリング状に分子内水素結合してベンゼン系溶媒に溶けているが、C<sub>60</sub>を包接すると分子内水素結合の切断が起こって水酸基が溶媒中に露出する。この結果、C<sub>60</sub>とカリックスアレーンの複合体の溶解度変化または水酸基間の相互作用が誘発されて沈殿が生成するものと解される。

【0025】本発明の好ましい態様に従えば、上述したような第一の工程（コンプレックス沈殿形成工程）において、沈殿を一旦、溶解させた後、再び沈殿を形成させるという操作を加えることにより、きわめて高純度のC<sub>60</sub>を得ることができる。

【0026】すなわち、カリックス〔8〕アレーンの添加により生成した沈殿をベンゼン系溶媒から一旦、分離

する。分離には、濾過、遠心分離などを用いればよい。こうして溶液から分離した沈澱を再びベンゼン系溶媒に入れ50～100℃に加熱すると、沈澱（コンプレックス）はC<sub>60</sub>とカリックス〔8〕アレーンに戻り再溶解する。この溶液を室温に戻すと再び沈澱物が形成される。

【0027】必要に応じて、このような沈澱分離→ベンゼン系溶媒中での加熱→室温への冷却という操作を繰り返した後、得られた沈澱を第二の工程に供する。1回の操作によって得られるC<sub>60</sub>の純度は原料の組成により異なるが、この操作を繰り返すことにより最終的には殆ど100%に近い高純度のC<sub>60</sub>を得ることができる。

【0028】第一の工程において得られる濾液中にはC<sub>60</sub>などの高級フラレーンが含まれているが、そのようなC<sub>70</sub>などそのものを所望する場合には、カラムクロマト等の従来法を用いて回収すればよい。また、Rがエチル基であるp-エチルカリックス〔8〕アレーンをベンゼン中で用いる場合のように、カリックスアレーンと溶媒との組合せに応じて、C<sub>60</sub>とC<sub>70</sub>を同時に沈澱させることができる系もある。このような系を利用すれば、C<sub>60</sub>とC<sub>70</sub>を分離した後的高级フラレーンを回収することも

【0029】本発明のフラレーン精製方法においては、上述のような第一の工程により沈澱生成したコンプレックスを第二の工程に供して、コンプレックスからC<sub>60</sub>を分離し、回収する。

【0030】このような第二の工程として好ましい態様に従えば、第一の工程により得られた沈澱（C<sub>60</sub>/カリックス〔8〕アレーンコンプレックス）を分離（例えば、濾過、遠心分離など）した後、該沈澱に塩素系溶媒を添加し該溶媒中に分散させる。かくすれば、C<sub>60</sub>/カリックス〔8〕アレーンコンプレックスが分解し、該コンプレックスからC<sub>60</sub>のみが沈澱し、カリックスアレーンは塩素系溶媒に溶解する。このC<sub>60</sub>を回収することによって高純度のC<sub>60</sub>を得ることができる。

【0031】この第二の工程において用いる塩素系溶媒としては、クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素、テトラクロロエタン等を挙げることができるが、C<sub>60</sub>に対する溶解度とカリックス〔8〕アレーンに対する溶解度が大きい、すなわち、C<sub>60</sub>を効率的に沈澱させるという理由から、クロロホルムおよび塩化メチレンが好ましい。とりわけ、クロロホルムは室温下においても分解を円滑に進行させるという点で好ましい。塩化メチレンを用いる場合は幾分加熱することが必要である。

【0032】第二の工程において用いる塩素系溶媒の使用量は、特に制限はないが、クロロホルムの場合、沈澱中に含有するカリックス〔8〕アレーン1gに対して100～300mlの範囲が好ましい。この範囲以下では、回収C<sub>60</sub>中にカリックス〔8〕アレーンが混入する可能性があり、また、この範囲を越えるとC<sub>60</sub>の回収率が低下する。

【0033】なお、この第二の工程により得られる濾液中には高純度のカリックス〔8〕アレーンと少量のC<sub>60</sub>が含まれるが溶媒を留去することにより再使用可能である。

【0034】第一の工程により沈澱生成したコンプレックスを分解させてC<sub>60</sub>を回収する方法としては、塩素系溶媒を添加してフラレーンを沈澱、回収する以外の方法も可能である。そのような方法として、例えば、トルエン中で加熱し、C<sub>60</sub>とカリックス〔8〕アレーンに戻した後、沈澱が再生する前にカリックス〔8〕アレーンをアルカリ水溶液で抽出する方法、あるいは、固体状態で加熱し、気化分解するとともに分別昇華する方法等が考えられる。

【0035】

【実施例】以下、実施例に沿って、本発明をさらに説明するが、本発明はこの実施例によって限定されるものではない。尚、この実施例では、フラレーン混合物として、C<sub>60</sub>が72重量%、C<sub>70</sub>が13重量%含まれているものを使用し、純度は $100 \times C_{60} / (C_{60} + C_{70})$ （重量%）で表し、高速液体クロマトグラフィーの分析値より求めたものである。

【0036】実施例1

C<sub>60</sub>を144mg（0.2mmol）含むフラレーン混合物200mgをトルエン60mlに溶解させ、その溶液にp-tert-ブチルカリックス〔8〕アレーン389mg（0.3mmol）のトルエン200ml溶液を加え、室温下に攪拌を続けると、約3時間後に沈澱が形成し始めた。15時間後に攪拌を停止して濾過したところ沈澱物が400mg（純度96.0%）得られた。この混合物にトルエン200mlを加え、100℃に加熱し溶液とした後、室温に戻し15時間攪拌した。濾過により99.0%純度の沈澱物が353mg得られた。さらにトルエン200mlを加え同様な操作を行うと純度99.8%の沈澱物が313mg得られた。元素分析値（C：87.96%，H：5.79%）よりC<sub>60</sub>とp-tert-ブチルカリックス〔8〕アレーンの1：1錯体であることが確認された。

【0037】次に、この沈澱にクロロホルム30mlを加え、室温で1時間攪拌した。濾過によって、黒色固体102mgが得られた。13C-NMRよりC<sub>60</sub>であることが確認された。HPLCよりC<sub>60</sub>の純度は99.8%であった。また、C<sub>60</sub>の回収率は71%であった。

【0038】また、このような高純度のC<sub>60</sub>を得るのに使用した溶媒の全量は、トルエン約860ml、クロロホルム約30mlである。これは従来の方法、例えば、中性アルミナを用いる場合よりも非常に低く、概略、5分の1以下と推測される。

【0039】実施例2

C<sub>60</sub>を144mg（0.2mmol）含むフラレーン混合物200mgをトルエン60mlに溶解させ、その溶

液にp-tert-ブチルカリックス[8]アレーン389mg(0.3mmol)のトルエン200ml溶液を加え、室温で攪拌を続けていると、約3時間後に沈澱が形成し始めた。15時間後に攪拌を停止して濾過したところ沈澱物が400mg(純度96.0%)得られた。

【0040】次に、この沈澱に塩化メチレン30mlを加え、2時間還流下(40℃)で攪拌した。濾過によって、黒色固体125mgが得られた。HPLCよりC<sub>60</sub>の純度は96.0%であった。また、C<sub>60</sub>の回収率は83%であり、一方、溶媒の使用量は290mlにすぎない。

#### 【0041】実施例3

C<sub>60</sub>を144mg(0.2mmol)含むフラーレン混合物200mgをベンゼン100mlに溶解させ、その溶液にp-tert-ブチルカリックス[8]アレーン389mg(0.3mmol)のベンゼン100ml溶液を加え、室温で攪拌を行っている、約1時間後に沈澱が形成し始めた。5時間後に攪拌を停止して濾過したところ沈澱物が427mg(純度90.0%)得られた。

【0042】次に、この沈澱にクロロホルム30mlを加え、室温で1時間攪拌した。濾過によって、黒色固体130mgが得られた。HPLCよりC<sub>60</sub>の純度は91.0%であった。

#### 【0043】実施例4

C<sub>60</sub>を144mg(0.2mmol)含むフラーレン混合物200mgをトルエン60mlに溶解させ、その溶液にp-イソプロピルカリックス[8]アレーン356mg(0.3mmol)のトルエン150ml溶液を加え、室温で攪拌を行っている、約6時間後に沈澱が形成し始めた。30時間後に攪拌を停止して濾過したところ沈澱物が380mg(純度96.0%)得られた。

【0044】次に、この沈澱にクロロホルム30mlを加え、室温で1時間攪拌した。濾過によって、黒色固体135mgが得られた。HPLCよりC<sub>60</sub>の純度は96.0%であった。また、C<sub>60</sub>の回収率は90%であった。

#### 【0045】実施例5

C<sub>60</sub>を144mg(0.2mmol)含むフラーレン混合物200mgをベンゼン100mlに溶解させ、その\*

\*溶液にp-イソプロピルカリックス[8]アレーン356mg(0.3mmol)のベンゼン100ml溶液を加え、室温で攪拌を続けていると、約1時間後に沈澱が形成し始めた。5時間後に攪拌を停止して濾過したところ沈澱物が380mg(純度96.0%)得られた。この混合物にベンゼン100mlを加え、80℃に加熱し溶液とした後、室温に戻し5時間攪拌した。濾過により99.0%純度の沈澱物が335mg得られた。さらにベンゼン100mlを加え同様な操作を行うと純度99.8%の沈澱物が298mg得られた。

【0046】次に、この沈澱にクロロホルム10mlを加え、室温で1時間攪拌した。濾過によって、黒色固体109mgが得られた。HPLCよりC<sub>60</sub>の純度は99.8%であった。また、C<sub>60</sub>の回収率は75%であった。

#### 【0047】実施例6

C<sub>60</sub>を144mg(0.2mmol)含むフラーレン混合物200mgをベンゼン60mlに溶解させ、その溶液にp-エチルカリックス[8]アレーン322mg(0.3mmol)のベンゼン200ml溶液を加え、室温で攪拌を続けていると、約1時間後に沈澱が形成し始めた。5時間後に攪拌を停止して濾過したところ沈澱物が414mg(純度92.0%)得られた。

【0048】次に、この沈澱にクロロホルム50mlを加え、室温で1時間攪拌した。濾過によって、黒色固体125mgが得られた。HPLCよりC<sub>60</sub>の純度は92.0%であった。また、C<sub>60</sub>の回収率は80%であった。

#### 【0049】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の方法は、グラファイト等の炭素のレーザー気化法またはアーク放電法によって得られたC<sub>60</sub>、C<sub>70</sub>、その他のフラーレンを含む混合物からC<sub>60</sub>のような特定のフラーレンを高純度、高回収率で分離精製することができる。また、精製に際して用いる溶媒も少量で済む。さらに、本発明の方法は、複雑な装置を必要とせず、そのままスケールアップすることができる点からも、工業的規模での精製を可能にしたものである。

フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 剛

福岡県久留米市東櫛原町617番地1 橋村ビル305号

(72)発明者 中嶋 和昭

福岡県筑紫野市大字塔原81-13大坪ハイッ103号

(72)発明者 新海 征治

福岡県福岡市東区三苫2丁目13番17号